

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 06 JUN 2003

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 51 263.9

Anmeldetag: 04. November 2002

Anmelder/Inhaber: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung eV, München/DE

Bezeichnung: Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoff-
zelle umfassend einen Verbund aus nano-
porösen Dünnschichtelektroden und einem
strukturiertem Elektrolyt

IPC: H 01 M 4/88

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

5 Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle umfassend einen
Verbund aus nanoporösen Dünnschichtelektroden und einem struk-
turiertem Elektrolyt

Die Erfindung betrifft eine neue Hochtemperatur-
Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) umfassend einen Verbund
aus nanoporösen Dünnschichtelektroden und einem strukturiertem
Elektrolyt. In Brennstoffzellen wird chemische Energie eines
Brennstoffs mit hohem Wirkungsgrad und minimalen Emissionen
15 direkt in elektrische Energie umgewandelt. Dazu werden konti-
nuierlich gasförmige Brennstoffe (z.B. Wasserstoff oder Erd-
gas) und Luft zugeführt.

Das Grundprinzip wird durch die räumliche Trennung der Reakti-
onspartner durch einen ionenleitfähigen Elektrolyten verwirk-
licht, der auf beiden Seiten mit porösen Elektroden (Anode und
Kathode) in Kontakt steht. Auf diese Weise wird die chemische
Reaktion zwischen Brenngas und Sauerstoff in zwei an den
Grenzflächen Elektrode/Elektrolyt ablaufende elektrochemische
Teilreaktionen aufgespaltet. Der Elektronenaustausch zwischen
25 den Reaktionspartnern erfolgt über einen äußeren Stromkreis,
so dass im Idealfall (verlustfreie Zelle) die freie Reaktions-
enthalpie direkt in elektrische Energie umgesetzt wird. In
realen Zellen sind durch den Innenwiderstand, der maßgeblich
durch die Polarisationswiderstände der Elektroden bestimmt
30 ist, Wirkungsgrad und Leistungsdichte gekoppelt. Durch Verrin-

gerung des Innenwiderstandes können Leistungsdichte und Wirkungsgrad erhöht werden.

Die Hochtemperaturbrennstoffzelle hat in der Regel einen Elektrolyten aus Zirkondioxid (ZrO_2), das mit Yttriumoxid (Y_2O_3) stabilisiert wird (YSZ). Bei einer Temperatur zwischen 600 und 1000°C wird für dieses keramische Material bei technisch realisierbaren Elektrolytdicken eine ausreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit für effiziente Energiewandlung erreicht.

Die elektrochemischen Teilreaktionen finden an den Reaktionsflächen zwischen den porösen Elektroden (Kathode und Anode) und dem Elektrolyten statt. Die Hauptaufgabe poröser Elektroden ist die Bereitstellung großer Reaktionsflächen bei minimaler Beeinträchtigung des Gastransportes. Je größer die als Dreiphasengrenze (tpb) zwischen Gasraum, Elektrolyt und Elektrode bezeichnete Reaktionsfläche ist, desto mehr Strom kann bei einem gegebenen Polarisationsverlust insgesamt über die Grenzfläche transportiert werden. Ein typisches Material für die Kathode ist Strontium-dotiertes Lanthanmanganat ($(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$, LSM). Als Anode dient ein Cermet (Ceramic-Metall) aus Nickel und YSZ.

Die Vorteile der Hochtemperaturbrennstoffzelle sind, dass aufgrund der hohen Betriebstemperaturen verschiedene Brennstoffe direkt umgesetzt werden können, auf den Einsatz kostenintensiver Edelmetallkatalysatoren verzichtet werden kann und die Arbeitstemperatur zwischen 600 und 1000°C eine technische Nutzung der Abwärme als Prozessdampf oder in gekoppelten Gas- und Dampfturbinen eignet.

Nachteilig sind Degradationsprozesse aufgrund der hohen Arbeitstemperatur, die zu einem Anstieg des Innenwiderstandes der Zelle führen.

Solche Hochtemperaturbrennstoffzellen sind Gegenstand vieler Schutzrechtsanmeldungen, wie z.B. der DE 43 14 323, EP 0 696 386, WO 94/25994, US 5 629 103, DE 198 36 132, WO 00/42621, US 6 007 683, US 5 753 385.

- 5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Hochtemperaturbrennstoffzelle mit höherer Langzeitstabilität, höherer Stromdichte und niedrigerem Polarisationswiderstand bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist eine Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle, umfassend eine Elektrolytschicht zwischen zwei Elektrodenschichten, erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Stufen: (i) Aufbringen von Elektrolytpartikeln in einer Siebdruckpaste auf ein ungesintertes Elektrolytsubstrat und Sintern der so hergestellten Struktur
15 (ii) Abscheidung einer nanoporösen Elektrodendünnschicht über ein Sol-Gel-Verfahren oder ein MOD-Verfahren auf der gemäß Stufe (i) erhaltenen Struktur und Temperaturbehandlung der so beschichteten Struktur.

Diese Temperaturbehandlung kann bei der sofortigen Inbetriebnahme der Brennstoffzelle erfolgen. Das dabei erforderliche
20 Hochheizen der Brennstoffzelle führt zu einer ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit der Struktur. Die Bildung unerwünschter Pyrochlorphasen wird durch diesen Schritt vermieden. Somit kann auf einen gesonderten Sinterprozess bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle verzichtet werden.
25

Die erfindungsgemäße Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle weist zunächst gegenüber den im Stand der Technik genannten Brennstoffzellen eine verbesserte Grenzfläche zwischen
30 Elektrolyt- und Elektrodenschicht auf. Bei der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle wird die effektiv nutzbare Oberfläche des

Elektrolytsubstrats durch eine Strukturierung vergrößert, um eine Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenze zu erreichen. Die strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einer nanoporösen Dünnschichtelektrode, die eine Schicht-
5 dicke von 50-500 nm aufweist, beschichtet. Diese Schicht kann durch ein Sol-Gel-Verfahren bzw. MOD-Verfahren (Metal Organic Deposition) aufgebracht werden (Figur 1).

Gegebenenfalls kann auf der strukturierten siebgedruckten Elektrolytschicht zusätzlich eine Elektrolytschicht über ein
10 MOD-Verfahren aufgebracht werden. Diese Schicht kann auf der Kathoden- und Anodenseite des Elektrolyten aufgebracht werden. Mit einer solchen MOD-Schicht, bestehend aus dotiertem Zirkondioxid (yttrium- oder scandiumdotiert) oder dotiertem Ceroxid (yttrium-, gadolinium- oder samariumdotiert), können negative
15 Wechselwirkungen zwischen Elektrode und Elektrolyt unterbunden und der Anfahrvorgang der Zelle verkürzt oder gar übersprungen werden.

Zur Herstellung dieser Elektrolytgrenzschicht werden die vorgenannten Komponenten vorzugsweise in hochreiner Form eingesetzt. Die Elektrolytgrenzschicht wird vorzugsweise sehr dünn
20 ausgestaltet und ihre bevorzugte Dicke beträgt 100 bis 500 nm.

Die erfindungsgemäße Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle weist den Vorteil auf, dass durch die Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Grenzfläche zwischen Elektrode und
25 Elektrolyt mittels Strukturierung der Elektrolytoberfläche ein geringerer flächenspezifischer Widerstand, ein höherer Wirkungsgrad bei gleicher flächenspezifischer Leistung und eine geringere elektrische Belastung in Bezug auf die elektrochemisch aktive Grenzfläche erzielt wird. Die zuletzt genannte
30 geringere elektrische Belastung führt zu einer geringeren De-

gradation der Zelle und einer Leistungssteigerung um den Faktor 2 bis 3.

Mit modifizierten Zellen werden Leistungsdichten von $1,4 \text{ A/cm}^2$ bei einer Zellspannung von $0,7 \text{ V}$ und Energiedichten von $1,10 \text{ W/cm}^2$ erhalten (Brenngas: H_2 , $0,5 \text{ l/min}$, Oxidationsgas: Luft, $0,7 \text{ l/min}$, Elektrodenfläche: 10 cm^2). Die Leistung der Kathode hängt dabei sehr stark von der Mikrostruktur des Interfaces und der Zusammensetzung der MOD-Schicht zwischen der Elektrolytoberfläche und der siebgedruckten ULSM-Schicht ab. Im Vergleich zu Einzelzellen mit Standardkathoden wird durch die Modifizierung der Kathode bei einer Zellspannung von $0,7 \text{ V}$ eine Leistungssteigerung von 100% erreicht (Figur 2).

Im Betrieb für 1800 h bei 950°C zeigen Einzelzellen mit modifizierter Kathode bei 400 mA/cm^2 mit 4 mV/1000h eine deutliche geringere Spannungsdegradation als Standardzellen mit 35 mV/1000 h . Sie haben eine signifikant höhere Stabilität im Langzeitbetrieb als Zellen mit Standardkathoden (Figur 3).

Weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle sind die Erhöhung der flächenspezifischen Leistung bei gleichem Wirkungsgrad und ihre kostengünstige Herstellung, da nur an den elektrochemisch aktiven Bereichen der Grenzfläche teure und chemisch reine Materialien eingesetzt werden müssen. Durch das erfindungsgemäße Konzept einer strukturierten Elektrolytoberfläche wird eine bessere Haftung der Elektrodenschicht auf dem Elektrolyten erreicht, die, wie bereits erwähnt, einer delaminationsbedingten Degradation entgegenwirkt.

Die Strukturierung der Elektrolytoberfläche erfolgt im Falle einer elektrolytgestützten Zelle entweder direkt beim Folienziehen oder, im Falle einer durch eine der Elektroden bzw. durch ein elektrochemisch inaktives Substrat gestützten Zelle, durch Siebdrucken oder Spritzen.

Als Elektrolytsubstrat bzw. gestützter Dünnschichtelektrolyt wird zweckmäßigerweise eine Grünfolie bzw. eine grüne (unge-sinterte) Elektrolytschicht aus yttriumdotiertem Zirkonoxid (aus einem geeigneten Festelektrolyten) verwendet. Darauf wird
5 eine Siebdruckpaste aufgebracht.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Paste einen Feststoffgehalt im Bereich von 10-30% auf. Höhere Feststoffgehalte in der Siebdruckpaste führen zu einer Verringerung der effektiven Elektrolytoberfläche und zudem zu
10 einer Zunahme der mittleren Elektrolytdicke. Beides führt letztlich zu einer Verringerung der elektrischen Leistungsfähigkeit einer SOFC. Aus diesen Gründen muss der Feststoffgehalt im oben genannten Bereich in der Siebdruckpaste eingestellt werden.

15 Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die Pulverfraktion der Paste eine Korngrößenverteilung im Bereich von 5 bis maximal 20µm aufweist.

Die Struktur auf der Grenzfläche wird zusammen mit dem Elektrolyten gesintert. Die Vorteile hierbei sind, dass nur ein
20 Sinterschritt erforderlich ist und aufgrund der höheren Sinteraktivität der Pulverbestandteile im Ausgangszustand eine bessere Haftung der Struktur erzielt wird.

Die Strukturierung kann sowohl auf der Kathoden- und Anodenseite erfolgen. Durch unterschiedliche Dotierungen in den Kör-
25 nern oder Materialkombinationen in den Körnern (z.B. andere Yttrium-Dotierungen im Zirkondioxid, Scandium-dotiertes Zirkondioxid (SzSZ), Gadolinium-dotiertes Ceroxid (GCO) etc.) und im Substrat (Yttrium-dotiertes Zirkondioxid, dotiertes CeO₂ oder Scandium-dotiertes Zirkondioxid (SzSZ) auf tetragonalen
30 (TZP) Zirkondioxid) werden geringere ohmsche Verluste und eine Verbesserung der Materialstabilität erreicht und kann der Ein-

satz hochreiner kostenintensiver Elektrolytwerkstoffe auf die Grenzfläche beschränkt bleiben.

Wie bereits erwähnt wird durch die Strukturierung der Elektrolytoberfläche eine bessere Haftung der Elektroden erzielt.

- 5 Damit wird eine großflächige Delamination der Elektroden-schicht unterbunden (durch die Verzahnung von Elektrode und Elektrolyt).

Weiterhin führt eine Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Grenzfläche zwischen Kathode/Elektrolyt zu einer Verringerung des Polarisationswiderstands.

Ferner kann die Korngröße der als Strukturierung aufgetragenen Partikel an die jeweiligen Erfordernisse angepasst werden. Die Strukturierung kann mit kleinen oder großen, aber auch mit kleinen und großen Körnern vorgenommen werden.

- 15 Zusätzliche große Körner, deren Durchmesser im Bereich der Dicke der Elektrodenschicht liegt, verbessern die Stützfunktion, verringern die Verdichtung der Elektrode unter den Kontaktstegen im Stack, da die Sinteraktivität des Elektrolytmaterials sehr viel kleiner als die der Kathoden- und Anodenwerkstoffe ist.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle erfolgt eine Abscheidung einer nanoporösen Elektrodendünnschicht über ein Sol-Gel-Verfahren bzw. MOD-Verfahren auf der, wie oben beschrieben, strukturierten Elektrolytoberfläche.

- 25 Für die Synthese der $(La_{1-x}Sr_x)M_TO_3$ -Vorstufen mit $M_T = Mn, Co$ werden zunächst die einzelnen Propionate von La, Sr, Co und Mn hergestellt. Diese werden als Feststoffe durch Umsetzung von $La_2(CO_3)_3$, elementarem Strontium, $Co(OH)_2$ oder $Mn(CH_3COOH)_2$ mit überschüssiger Propionsäure und in Anwesenheit von Propionsäu-

reanhydrid erhalten. Mit Hilfe dieses Baukastens ist es möglich jede beliebige chemische Zusammensetzung und jede beliebige Endstöchiometrie der Kathoden-MOD-Schicht einzustellen. Die einzelnen Bestandteile des Baukastens können über Jahre
5 gelagert werden. Es ist auch möglich, einige Bestandteile durch andere Carboxylate, z. B. Acetate, oder durch Diketonate, z.B. in Form der Acetylacetonate zu ersetzen oder zu ergänzen und so den Baukasten um weitere Elemente zu erweitern.

Für die Herstellung einer Beschichtungslösung der Zusammensetzung
10 $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ werden die Vorstufen im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis in Propionsäure gelöst. Der Feststoffgehalt liegt typischerweise zwischen 12 und 14 Massen-% bezogen auf das Oxid. Die Zusammensetzung der Beschichtungslösungen kann mit Hilfe der ICP-AES (Inductively Coupled Plasma
15 Atomic Emission Spectroscopy) und der Feststoffgehalt kann thermogravimetrisch kontrolliert werden. Die Beschichtungslösungen sind bei Raumtemperatur über mehrere Monate lagerfähig. Anschließend werden die Schichten durch Schleudern (2000 upm für 60 sec) oder Tauchen aus der flüssigen Phase aufgebracht
20 und für jeweils 15 min bei 170, 700 und 900 °C ausgelagert. Die Schichtdicke einer einfachen Beschichtung liegt bei 80 bis 100 nm. Höhere Schichtdicken können durch entsprechende Wiederholung der Beschichtungsprozedur hergestellt werden (**Figur 4**).

25 Die über das oben beschriebene Sol-Gel-Verfahren bzw. MOD-Verfahren abgeschiedenen nanoporösen Elektrodendünnschichten weisen den Vorteil auf, dass die durchgängige Nanoporosität in der MOD-Schicht eine hohe Anzahl von Dreiphasengrenzen ermöglicht.

30 Als Materialien für die Kathode kommen elektronisch oder mischleitende Metalloxide, insbesondere Perowskite der Zusam-

mensetzung $(\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x)\text{M}_\text{T}\text{O}_3$ mit $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$, $\text{M}_\text{T} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ in Betracht. Beispiele hierfür sind dotiertes LaMnO_3 , dotiertes LaCoO_3 und dotiertes LaFeO_3 .

Materialsysteme für die Anode sind beispielsweise Ni, Ni/YSZ,
5 Ni/dotiertes CeO_2 und dotiertes CeO_2 .

Die Verwendung solcher nanoporösen MOD-Elektrodendünnschichten in der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle führt, wie bereits erwähnt, zu einer höheren Anzahl an Dreiphasengrenzen bei vorwiegend elektronenleitenden Materialien.

Überdies kann die Stöchiometrie und die Chemie der eingesetzten Metalloxide insbesondere der Perowskite verändert werden.

Weiterhin wird der Einsatz von ansonsten chemisch und thermomechanisch inkompatiblen Werkstoffen durch die geringe Schichtdicke und die niedrigen Prozesstemperaturen bei der
15 Herstellung möglich (z.B. Strontium-dotiertes Lanthancobaltat auf YSZ). Ein weiterer Vorteil der nanoporösen MOD-Elektrodendünnschichten ist ihre Stabilität unter den Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle.

Die nanoporösen MOD-Elektrodendünnschichten können auch als Zwischenschichten verwendet werden. Zum Beispiel kann auf ein Elektrolytsubstrat aus Standardmaterialien (3 bzw. 8 mol% Y_2O_3 dot. ZrO_2) ein MOD-Dünnschichtelektrolyt aus 10 mol% Y_2O_3 oder Sc_2O_3 dotierten ZrO_2 (10YSZ/10ScSZ) aufgebracht werden. Dieser Dünnschichtelektrolyt, der eine höhere Reinheit und ionische
25 Leitfähigkeit aufweist, kann auf der Kathoden- und/oder Anodenseite hergestellt werden. Die MOD-Elektrolytschicht als Zwischenschicht ermöglicht den Einsatz eines hochreinen aber kostenintensiven Elektrolytwerkstoffs im Bereich der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt und führt damit zu geringeren ohm-
30 schen Verlusten durch Stromeinschnürung sowie zu geringeren

Polarisationswiderständen aufgrund der Ausbildung von Zweitphasen. Die Anforderungen an die Reinheit des tragenden Elektrolytsubstrats sinken, der Einsatz preisgünstigerer Rohstoffe wird möglich.

- 5 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele und die beigefügten Figuren näher erläutert.

Die Figur 1 stellt eine schematische Zeichnung einer Standardzelle (links) und einer erfindungsgemäßen Zelle (rechts) mit modifiziertem Kathoden/Elektrolyt-Interface dar.

Die Figur 2 zeigt die Strom/Spannungs(I/V)-Charakteristik von Einzelzellen mit unterschiedlichen Kathoden bei 950°C dar.

Die Figur 3 beschreibt die Stromdichte in Abhängigkeit von der Zeit bei dem Langzeitbetrieb einer Einzelzelle mit modifizierter ULSM-MOD-Kathode für 1800 Stunden bei 950°C (Degradations-
15 rate: 4 mV/1000 h).

Die Figur 4 zeigt eine REM-Aufnahme einer nanoporösen ULSM-MOD-Schicht auf einem nicht-strukturierten 8YSZ-Elektrolyten.

Beispiel 1

20 Einzelzellen mit modifizierten ULSM-Kathoden werden wie folgt hergestellt:

Auf 8YSZ-Grünfolien(8YSZ: Tosoh TZ-8Y) werden über ein Siebdruckverfahren 8YSZ-Partikel aufgebracht. Der Partikelgehalt in der Siebdruckpaste wird so eingestellt, daß eine Oberflächenvergrößerung von ca. 25 % erreicht wird. Dieser strukturierte Elektrolyt wird für eine Stunde bei 1550 °C gesintert.
25 Auf der Rückseite wird durch Siebdruck ein 30 - 40 µm dickes Ni/8YSZ-Cermet als Anode aufgedruckt und für 5 Stunden bei 1350 °C gesintert.

Anschließend wird auf der strukturierten Seite des Elektrolyten durch Schleudern eine einfache Kathoden-MOD-Schicht der Zusammensetzung $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ (ULSM) aufgebracht und für jeweils 15 min bei 170, 700 und 900 °C gesintert. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt ca. 80 nm. Auf diese MOD-Kathode wird durch Siebdruck eine 30 - 40 µm dicke ULSM-Schicht aufgedruckt.

Beispiel 2

Einzelzellen mit modifizierten LSC-Kathoden werden wie folgt hergestellt:

Auf 8YSZ-Grünfolien (8YSZ: Tosoh TZ-8Y) werden über ein Siebdruckverfahren 8YSZ-Partikel aufgebracht und für eine Stunde bei 1550 °C gesintert. Auf der Rückseite wird durch Siebdruck ein 30 - 40 µm dickes Ni/8YSZ-Cermet als Anode aufgedruckt und für 5 Stunden bei 1300 °C gesintert.

Anschließend wird auf der strukturierten Seite des Elektrolyten durch Schleudern eine einfache Kathoden-MOD-Schicht der Zusammensetzung $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_3$ (LSC) aufgebracht und für jeweils 15 min bei 170, 700 und 900°C gesintert. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt ca. 100 nm. Auf diese MOD-Kathode wird durch Siebdruck eine 30 - 40 µm dicke ULSM-Schicht aufgedruckt.

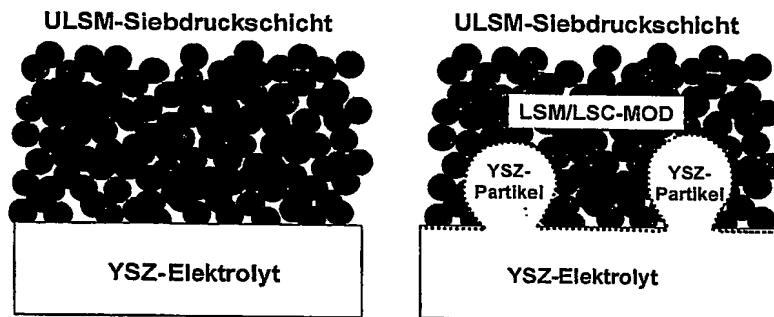
PATENTANSPRÜCHE

1. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle, umfassend
eine Elektrolytschicht zwischen zwei Elektrodenschichten,
erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Stufen:
(i) Aufbringen von Elektrolytpartikeln in einer Sieb-
druckpaste auf einen ungesinterten Elektrolyten und Sin-
tern der so hergestellten Struktur
(ii) Abscheidung einer nanoporösen Elektrodendünnschicht
über ein Sol-Gel-Verfahren oder ein MOD-Verfahren auf der
gemäß Stufe (i) erhaltenen Struktur und Temperaturbehand-
lung der so beschichteten Struktur.
2. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach An-
spruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
man in Stufe (i) einen Elektrolyten aus Yttrium- oder
Scandium dotiertem ZrO_2 verwendet.
3. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach An-
spruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass man als Siebdruckpaste eine Paste umfassend
dotiertes Zirkondioxid (yttrium- oder scandiumdotiert)
oder dotiertes Ceroxid (yttrium-, gadolinium- oder sama-
riumdotiert) verwendet.
4. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach dem
Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass
die Siebdruckpaste einen Feststoffgehalt von 10 bis
30 Gew.-% aufweist.
5. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach An-
spruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet,
dass die Korngrößenverteilung der Pulverfraktion der Pas-
te im Bereich von 5 bis $20\mu m$ liegt.

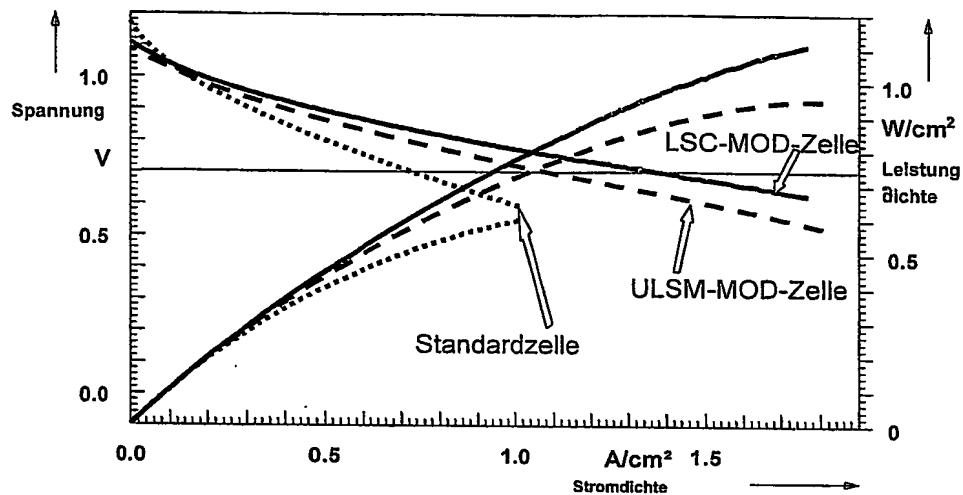
6. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch g e k e n n z e i c h - n e t, dass sie weiterhin eine Elektrolytgrenzschicht auf der gemäß Stufe (i) erhaltenen strukturierten siebgedruckten Elektrolytschicht umfasst, welche über ein MOD-Verfahren aufgebracht wird.
7. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch g e k e n n z e i c h - n e t, dass in Stufe (ii) eine Schicht umfassend Strontium-dotiertes Lanthancobaltat (LSC) $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_3$ abgeschieden wird.
8. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch g e k e n n z e i c h - n e t, dass in Stufe (ii) eine Schicht umfassend unterstöchiometrisches, Strontium-dotiertes Lanthanmanganat (ULSM) $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$ abgeschieden wird.
9. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 7 oder 8, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass der Feststoffgehalt der LSM-Beschichtungslösung und der Feststoffgehalt der USLM-Beschichtungslösung jeweils 12-14 Massenprozent beträgt.

ZUSAMMENFASSUNG

Beschrieben wird eine neue Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle, umfassend eine Elektrolytschicht zwischen zwei Elektrodenschichten, erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Stufen: (i) Aufbringen von Elektrolytpartikeln in einer Siebdruckpaste auf ein ungesintertes Elektrolytsubstrat und Sintern der so hergestellten Struktur (ii) Abscheidung einer nanoporösen Elektrodendünnschicht über ein Sol-Gel-Verfahren oder ein MOD-Verfahren auf der gemäß Stufe (i) erhaltenen Struktur und Temperaturbehandlung der so beschichteten Struktur. Die Brennstoffzelle weist gegebenenfalls eine Elektrolytgrenzschicht auf der strukturierten siebgedruckten Elektrolytschicht auf, die über ein MOD-Verfahren aufgebracht wird.



Figur 1: Schematische Zeichnung einer Standardzelle (links) und einer Zelle (rechts) mit modifiziertem Kathoden/Elektrolyt-Interface.



Standardzelle:

ULSM 30 μ m|8YSZ 200 μ m|Ni/8YSZ 50 μ m

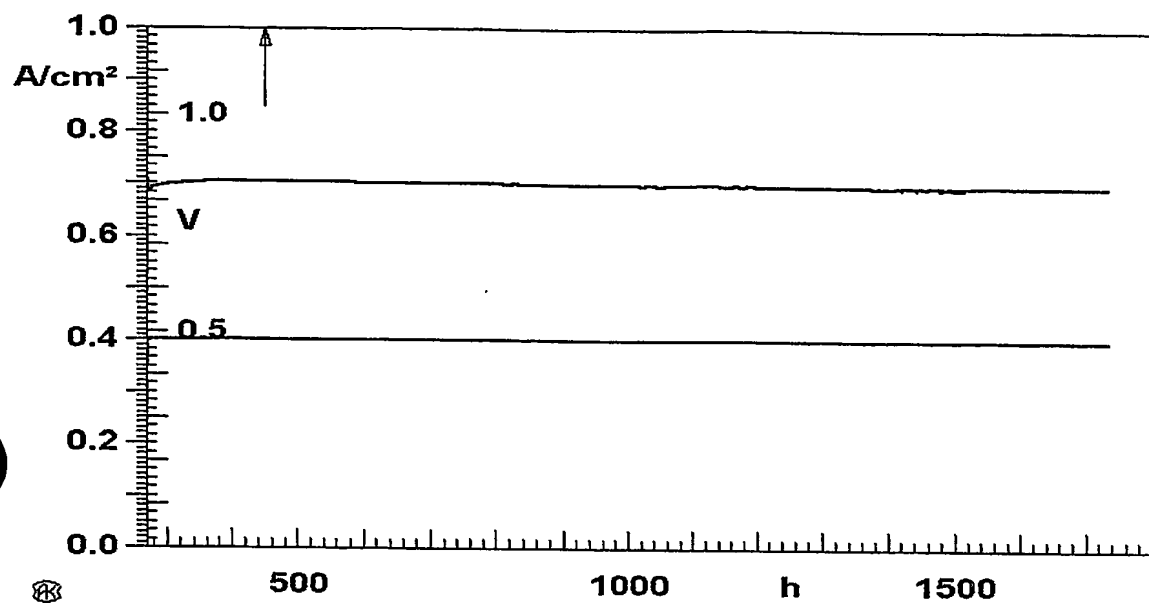
ULSM-MOD-Zelle:

ULSM 30 μ m|ULSM-MOD 80nm|10YSZ-Teilchen|8YSZ-Elektrolyt 200 μ m|Ni/8YSZ 50 μ m

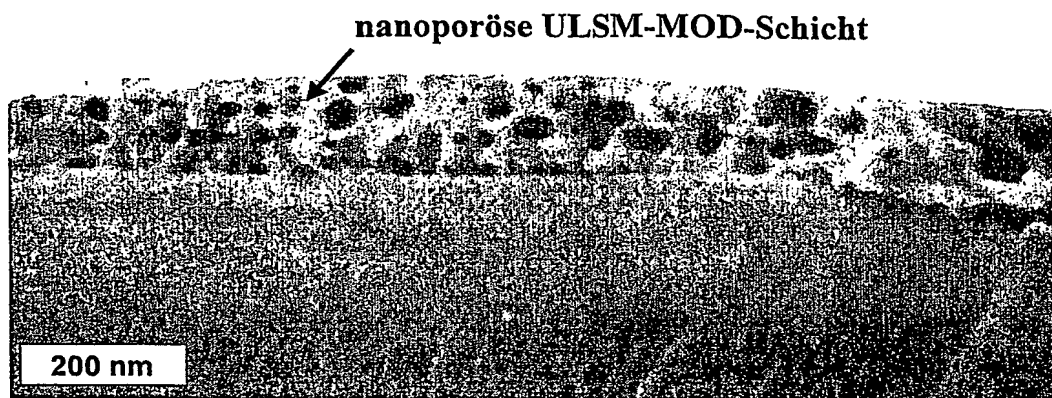
LSC-MOD-Zelle:

ULSM 30 μ m|LSC-MOD 100nm|8YSZ Teilchen|8YSZ-Elektrolyt 200 μ m|Ni/8YSZ 50 μ m

Figur 2: I/V-Charakteristik von Einzelzellen mit unterschiedlichen Kathoden bei 950 °C.



Figur 3: Langzeitbetrieb einer Einzelzelle mit modifizierter ULSM-MOD-Kathode für 1800 h bei 950 °C (Degradationsrate: 4 mV/1000h).



Figur 4: REM-Aufnahme einer nanoporösen ULSM-MOD-Schicht auf einem nicht-strukturierten 8YSZ-Elektrolyten.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.